



Государственный комитет  
Совета Министров СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(1) 541.849

101

(61) Дополнительное к авт. свид-ву-

(22) Заявлено 28.10.75 (21) 2186266/04

(51) М. Кл.

С. СС. Р. 7/22

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

(43) Опубликовано 05.01.77. Бюллетень № 1

(53) УДК 547.256.11.  
.07 (088.8)

(45) Дата опубликования описания 31.03.77

(72) Авторы  
изобретения

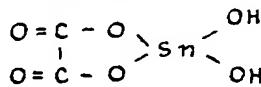
Т. Ф. Доброхотова, В. П. Карлов, В. И. Безруков, В. Н. Болков,  
Г. Н. Бутузов и Э. А. Манжгаладзе

(71) Заявитель

### (54) ОКСАЛООЛОВЯННАЯ КИСЛОТА В КАЧЕСТВЕ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДВУОКИСИ ОЛОВА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

1

Изобретение относится к окса́лоо́ловянной кислоте формулы



используемой в качестве промежуточного продукта для получения двуокиси олова, и к способу ее получения.

Двуокись олова находит применение в производстве прозрачных электропроводящих полупроводниковых слоев, теплостойких высокоомных постоянных и переменных резисторов различного типа, катализаторов, эмалей, ионообменных материалов и средств для борьбы с обледенением и запотеванием стекол автомашин, самолетов, кораблей и различных приборов.

Известно получение электропроводящих полупроводниковых слоев двуокиси олова путем обработки стекла, нагреветого до 500-550°C, растворами хлорного олова  $\text{SnCl}_4$ .

Однако работа с хлоридами четырехвалентного олова сопровождается выделением большого количества соляной кислоты

2

(в сточные воды и в атмосферу), что вызывает значительную коррозию аппаратуры.

Предлагаемое соединение - окса́лоо́ловянную кислоту получают окислением свежеполученного оксалата двухвалентного олова перекисью водорода в водной среде при 20-100°C.

Оксалат двухвалентного олова при окислении перекисью водорода полностью окисляется, образуя прозрачный раствор окса́лоо́ловянной кислоты.

Пример 1. К 2 л воды добавляют 500 г свежеполученного оксалата двухвалентного олова, при перемешивании добавляют 300 мл раствора 30%-ной перекиси водорода, перемешивают при 70-80°C и получают прозрачный раствор окса́лоо́ловянной кислоты, pH 1,65, содержащий 156,5 г/л двуокиси олова. Раствор можно использовать для получения прозрачных полупроводниковых слоев или порошкообразной двуокиси олова.

Пример 2. Из 2 л воды, 1 кг свежеполученного оксалата двухвалентного олова и 600 мл 30%-ной перекиси во-

3

дорода при перемешивании, наблюдая саморазогрев массы, получают прозрачный раствор, pH 1,62, содержащий 279 г/л двуокиси олова.

Криная потенциометрического титрования 0,2 М раствора оксалооловянной кислоты едким натром имеет две точки эквивалентности, что свидетельствует о двухосновности полученной кислоты.

УФ-спектры поглощения, снятые на двухлучевом спектрофотометре фирмы Perkin-Elemer в области 180-360 нм для  $1 \cdot 10^{-3}$  М растворов  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ , оксалооловянной кислоты и щавелевой кислоты, показывают, что оксалооловянная кислота является индивидуальным химическим соединением. В растворе присутствует анион  $[\text{Sn}(\text{OH}_4)\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ .

После обезвоживания (упаривания) или высушивания прозрачного раствора получа-

4

ют твердую воздушно-сухую оксалооловянную кислоту в виде порошка белого цвета насыпным весом 1,92 г/см<sup>3</sup>, плотностью 3,0 г/см<sup>3</sup>, растворимостью в воде 1020 г/л при 25°C и pH насыщенного раствора 1,60.

Воздушно-сухая кислота содержит (в вес.%) 63,20 (63,50) двуокиси олова, 34,10 (34,50) щавелевой кислоты и 2,70 (2,00) воды, что соответствует молярному соотношению 1:1:0,25. Содержание двуокиси олова определяют весовым методом, содержание щавелевой кислоты -перманганатометрически и количество воды - по разности, термографически и методом ИК-спектроскопии.

Воздушно-сухой препарат рентгенаморфный, однако электронограмма, снятая на электронографе ЭГ-100М, показывает, что соединение имеет кристаллическую структуру (см. таблицу).

Номер линии	Интенсивность $I/I_1$	Линии	Межплоскостное расстояние d
1	5,0		3,89
2	1,0		2,85
3	2,0		2,49
4	1,0		2,41
5	2,0		2,31
6	2,0		2,21
7	2,0		1,94
8	2,0		1,78
9	2,0		1,76
10	1,0		1,69
11	1,0		1,55
12	1,0		1,51
13	1,0		1,46
14	1,0		1,30
15	1,5		1,27
16	1,5		1,21
17	1,0		1,16

Номер линии	Интенсивность линии $I/I_1$	Межплоскостное расстояние $d$
18	1,0	1,13
19	1,0	1,06
20	1,0	0,91
21	1,0	0,84
22	1,0	0,80

Сравнение межплоскостных расстояний и интенсивностей линий оксаоловянной кислоты, шавелевой кислоты и известных соединений четырехвалентного олова позволяет сделать вывод, что оксаоловянная кислота – новое индивидуальное соединение со своей кристаллической структурой.

Термогравиметрический анализ препарата показывает наличие трех эффектов с экстремальными температурами 170, 220 и 360°C, причем последний экзоэффект не сопровождается убылью массы и, по данным рентгенофазового анализа, соответствует кристаллизации двуокиси олова  $\text{SnO}_2$  (касситерит) с параметрами  $a = 4.73 \text{ \AA}$  и  $c = 3.18 \text{ \AA}$ .

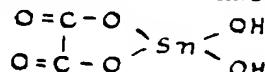
По данным ИК-спектров поглощения (таблетки KBr) для препаратов, прокаленных при 170 и 220°C, видно, что первый эндоэффект при 170°C соответствует уда-

лению воды, а второй при 220°C – разложению оксалатогруппы.

Порошки резистивных композиций на основе двуокиси олова, полученной из оксаоловянной кислоты, с добавкой сурьмы после прокаливания представляют собой твердые растворы на основе двуокиси олова и имеют низкое сопротивление.

#### Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

30 1. Оксалаоловянная кислота формулы



в качестве промежуточного продукта для получения двуокиси олова.

35 2. Способ получения соединения по п. 1, отличающийся тем, что свеже-  
40 полученный оксалат двухвалентного олова окисляют перекисью водорода в водной среде при 20–100°C.

Составитель О. Смирнова

Редактор Т. Шарганова

Техред А. Демьянова Корректор Н. Ковалева

Заказ 5823/17

Тираж 554

Подписьное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

D1

89606Y/50 DOBROKHOTOVA I F 28.10.75 SU-186266 (31.03.77) C071-07/22	E12 DOBR/28.10.75 SU-541-849	E(5-F, 35-H). 279	89606 279
<p>Synthesis of oxalo-stannic acid intermediate - by oxidising stannous chloride with hydrogen peroxide in water, for use in stannic dioxide mfr.</p> <p>Oxalostannic acid of formula (I) <math>O = C - O \backslash Sn \backslash OH</math> (I)</p> <p>finds use as intermediate in the prepn. of <math>SnO_2</math>. It is obt. by oxidising freshly prepnd. stannous oxalate (II) with <math>H_2O_2</math> in aq. medium. at 20-100°C. The prod. (I) can be used e.g. to produce transparent semiconducting <math>SnO_2</math> layers.</p> <p>In an example, 500 g. of freshly prepnd. (II) were added to 2 litres water followed by 300 ml. of 30% <math>H_2O_2</math>, and the mixture stirred at 70-80°C to yield a clear soln. of (I) of pH 1.65 contg. 156.5 g/l. <math>SnO_2</math> and suitable for subsequent prepn. of semiconducting layers or of <math>SnO_2</math> powder.</p>			
SU-541849			